



**Universidad
Andrés Bello**

UNIVERSIDAD ANDRES BELLO
Facultad de Ciencias Exactas
Programa de Licenciatura en Química

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE UN COMPLEJO DE Re^I Y 3-CLORO-6-N-PIRAZOLPIRIDAZINA

Unidad de Investigación para optar al grado académico de
Licenciado en Química
Departamento de Ciencias Químicas
Universidad Andrés Bello

NICOLÁS JOAQUÍN GUZMÁN OLIVARES

DR. Andrés Vega Carvallo
DIRECTOR

Santiago de Chile, Mayo, 2017



**Universidad
Andrés Bello**

UNIVERSIDAD ANDRES BELLO
Facultad de Ciencias Exactas
Programa de Licenciatura en Química

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE UN COMPLEJO DE Re^{I} Y
3-CLORO-6-N-PIRAZOLPIRIDAZINA**

NICOLÁS JOAQUÍN GUZMÁN OLIVARES

Comisión Evaluadora:

Prof. Dra. Verónica Paredes García

Prof. Dra. Nancy Pizarro Urzúa



Universidad
Andrés Bello

ACTA DE CALIFICACIONES

NOTA DE ESCRITO DE UNIDAD DE INVESTIGACION

Con fecha 19 de mayo de 2017, se entregó el escrito de la Unidad de Investigación realizada por el alumno **NICOLÁS JOAQUÍN GUZMÁN OLIVARES**, RUT: 16.608.320-6 titulada **“Síntesis y caracterización de un complejo de Re^I y 3-cloro-6-N-pirazolpiridazina”**.

Las calificaciones obtenidas por el Sr. Nicolás Guzmán Olivares en esta etapa son las siguientes:

Comisión Evaluadora:

Prof. Dra. Verónica Paredes García

.....

Prof. Dra. Nancy Pizarro Urzúa

.....

Nota Final Escrito:

Doy fe de la veracidad de esta información,

Dra. Verónica Paredes García

Directora

Programa de Licenciatura en Química



ACTA DE CALIFICACIONES

NOTA DE PRESENTACIÓN ORAL Y DEFENSA DE UNIDAD DE INVESTIGACION

Con fecha 22 de mayo de 2017, se realiza la presentación y defensa de la Unidad de Investigación del alumno **NICOLÁS JOAQUÍN GUZMÁN OLIVARES**, RUT: 16.608.320-6 titulada **“Síntesis y caracterización de un complejo de Re^I y 3-cloro-6-N-pirazolpiridazina”**.

Las calificaciones obtenidas por el Sr. Nicolás Guzmán Olivares en esta etapa son las siguientes:

Comisión Evaluadora:	Exposición Oral	Defensa
Prof. Dra. Verónica Paredes García
Prof. Dra. Nancy Pizarro Urzúa

Nota Final Presentación y Defensa:

Doy fe de la veracidad de esta información,

Dra. Verónica Paredes García
Directora
Programa de Licenciatura en Química

A mi familia

Quiero agradecer a todas las personas que me apoyaron durante todo este proceso, desde mis compañeros y amigos con los que pude compartir tanto momentos de adversidad como de alegrías, a mis profesores que me formaron académicamente de gran manera y creyeron en mí, siguiendo por mi familia la que ha estado conmigo de forma incondicional aun después de todos los cambios y fracasos. Por ultimo agradecer a el profesor Andrés junto a todos los profesores y colegas que me ayudaron y me guiaron a escribir esta unidad de investigación

Agradecimientos especiales a.

Proyecto Fondecyt 1160546.

Anillo ACT-1404.

CEDENNA FB8604.

El siguiente trabajo produjo la siguiente presentación a congreso:

10th Workshop on Computational Chemistry and Molecular Spectroscopy, Photophysical Properties of Rhenium Complex with Pyrazol-pyridazine Derivatives as Ligands, N. Guzmán, M. Saldias, N. Pizarro, A. Vega

INDICE

1. RESUMEN	1
2. INTRODUCCIÓN.....	2
2.1. Renio	2
2.1.2. Renio ^I	3
2.1.3. Renio ^I tricarbonilo (Re ^I (CO) ₃)	3
2.2. Ligandos diimina (N,N)	3
2.3. Complejos	3
2.5. Luminiscencia.....	4
3. OBJETIVOS	5
3.1. Hipótesis.....	5
3.2. Objetivo general.....	5
3.3. Objetivos específicos.....	5
4. EXPERIMENTAL	6
4.1. Síntesis	6
4.1.1. Recristalización	7
4.2. Caracterización estructural	7
4.2.1. Resonancia magnética nuclear de protones y carbono	7
4.2.2. Difracción de Rayos-X	8
4.3. Caracterización fotofísica.....	8
4.3.1. Espectroscopía de absorción UV-Vis.....	8
4.3.2. Espectroscopía de emisión	9
4.4. Voltametría cíclica.....	9
4.5. Cálculos computacionales.....	9
5. RESULTADOS	10
5.1. Síntesis	10
5.2. Caracterización estructural	10
5.2.2. Resonancia magnética Nuclear	10
5.2.3. Difracción de Rayos-X	15
5.3. Caracterización fotofísica.....	17
5.3.1. Espectroscopía de absorción UV-Vis.....	17
5.3.2. Espectroscopia de emisión	18

5.4. Voltametría cíclica.....	19
5.5. Cálculos computacionales.....	23
6. DISCUSIÓN	28
7. CONCLUSIÓN.....	32
8. BIBLIOGRAFÍA.....	33

1. RESUMEN

En esta unidad de investigación se describe detalladamente la síntesis y la caracterización de un nuevo compuesto de renio (I) tricarbonilo con un ligando bidentado diimina 3-cloro-6-N-pirazolpiridazina (Hemi-N), este compuesto corresponde al 3-cloro-6-N-pirazolpiridazina renio (I) (*fac*-[(Hemi-N)Re^I(CO)₃Br]), y fue preparado mediante la reacción directa entre los precursores.

Una vez realizada la síntesis, se caracterizó el complejo *fac*-[(HemiN)Re^I(CO)₃Br] a través de resonancia magnética nuclear de protones y carbono (RMN-1H y RMN-13C), además de la difracción de rayos-X, caracterización fotofísica y electroquímica con las técnicas espectroscópicas de absorción UV-Vis y emisión. Para la voltametría se utilizó ferroceno como patrón estándar. Estas caracterizaciones son respaldadas con cálculos teóricos los cuales tienen como fin racionalizar los resultados experimentales, los cuales fueron consistentes.

La caracterización muestra que el compuesto formado es el esperado y su caracterización fotofísica nos muestra tres bandas de absorción una de las cuales tiene características de corresponder a una transición metal ligando, por otra parte, la caracterización electroquímica nos muestra una oxidación la cual corresponde al centro metálico, y una reducción correspondiente al ligando HemiN.

2. INTRODUCCIÓN

Los complejos de Re^I tricarbonilos con $\text{fac}-[(\text{N}^{\wedge}\text{N})\text{Re}(\text{CO})_3\text{X}]$ ($\text{N}^{\wedge}\text{N}$ = diimina y X = haluro) han sido extensamente estudiados,¹ ellos son utilizados en materiales electroluminiscentes en diodos orgánicos emisores de luz (organic light-emitting diodes OLED's),¹ conversión de energía solar,³ y/o reducción fotocatalisadora de CO_2 .³ Se ha establecido que sus propiedades luminiscentes están directamente relacionadas con la naturaleza de los ligandos de diimina. En este trabajo se reporta la estructura, las propiedades electroquímicas y fotofísicas del complejo mononuclear de Re^I con el ligando bidentado 3-cloro-6-N-pirazolpiradizina (Hemi-N): $\text{fac}-[(\text{Hemi-N})\text{Re}^I(\text{CO})_3\text{Br}]$ se espera racionalizar las propiedades fotofísicas a partir de la estructura química y electrónica.

A continuación, se encuentra un breve marco teórico con los aspectos más relevantes que el lector debe saber para entender los intereses y métodos analíticos utilizados en el proceso.

2.1. Renio

El renio corresponde a un metal raro de importancia estratégica para Chile, es un metal de transición de la tercera serie correspondiente al grupo 7, lo que implica que su configuración electrónica es $[\text{Xe}] 4f^{14} 5d^5 6s^2$, sus principales estados de oxidación son Re^I , Re^{III} y Re^{IV} .

2.1.2. Renio^I

El Renio^I (Re^I) tiene una configuración electrónica [Xe] 4f¹⁴ 5d⁵ 6s², por lo que se considera un elemento con capa cerrada.

2.1.3. Renio^I tricarbonilo (Re^I(CO)₃)

Los complejos formados a partir de renio (I) tricarbonilo son interesantes como precursores en síntesis de complejos organometálicos, además de diversas propiedades. Dentro de estas propiedades cabe destacar la luminiscencia, ya que gracias a esta es que se genera el desarrollo de nuevos materiales, además de la aplicación de estos en compuestos radiofarmacéuticos, imagenología y biomarcación.⁴

2.2. Ligandos diimina (N,N)

Los ligandos diimina (N,N) son ligandos bidentados los cuales poseen dos o más átomos de nitrógeno imínicos a través de los que puede enlazar.

2.3. Complejos

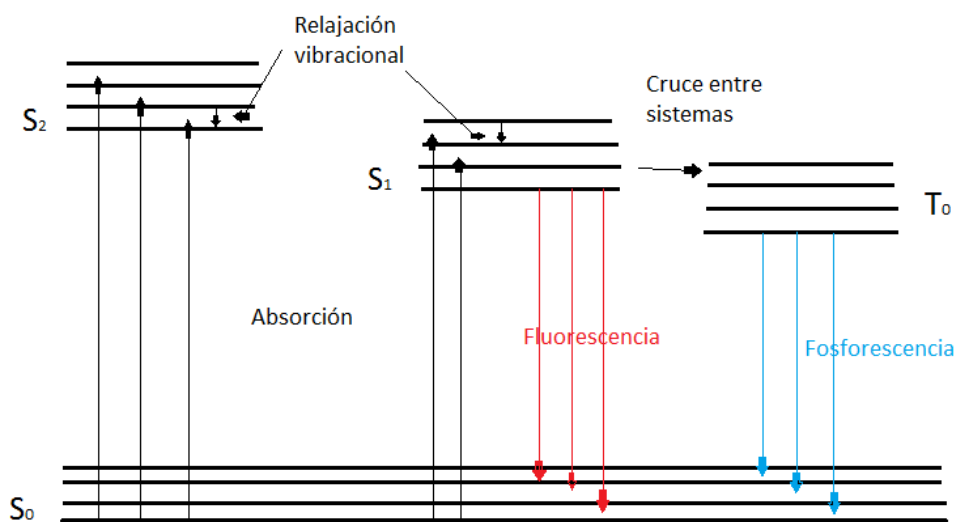
Un complejo es un compuesto formado por un ligando orgánico enlazado a un centro metálico.

2.5. Luminiscencia

La luminiscencia se entiende por aquellos procesos intramoleculares en los cuales se generan transiciones radiativas, es decir, donde se emite un fotón como consecuencia de la activación de un estado excitado, tal como la fluorescencia y la fosforescencia.

Dicho lo anterior, la fluorescencia y la fosforescencia poseen cierta diferencia, y es que la primera de éstas corresponde a la emisión de un fotón involucrando transiciones radiativas permitidas por espín entre estados de la misma multiplicidad, por lo general desde el nivel vibracional más bajo del estado singulete excitado de menor energía al estado singulete basal. Por otra parte, la fosforescencia involucra transiciones radiativas prohibidas por espín, es decir, transiciones radiativas entre estados excitados de diferentes multiplicidades de espín, por lo general del nivel vibracional más bajo del estado triplete excitado al estado singulete basal.

Figura 1, Diagrama de Jablonski



3. OBJETIVOS

3.1. Hipótesis

Dado que el ligando quelante 3-cloro-6-N-pirazolpiridazina (HemiN) es rígido posee un sistema aromático de naturaleza π , es esperable que su complejo posea una banda de absorción MLCT de más alta energía que compuestos similares como $[(\text{phen})\text{Re}(\text{CO})_3\text{Br}]$.

3.2. Objetivo general

Sintetizar y caracterizar física y fotofísicamente el compuesto 3-cloro-6-N-pirazolpiridazina renio (I) (*fac*- $[(\text{Hemi-N})\text{Re}^{\text{I}}(\text{CO})_3\text{Br}]$) y discutir dichas características a partir de cálculos teóricos.

3.3. Objetivos específicos

- ◆ Sintetizar el complejo *fac*- $[(\text{Hemi-N})\text{Re}^{\text{I}}(\text{CO})_3\text{Br}]$.
- ◆ Aislar y purificar el compuesto.
- ◆ Identificar el compuesto mediante técnicas estándar: Resonancia magnética nuclear.
- ◆ Caracterizar el compuesto mediante análisis estructural, fotofísico y redox.
- ◆ Racionalizar las propiedades medidas en función de la estructura electrónica determinada para el compuesto mediante Cálculos Teóricos de nivel DFT/TDDFT.

4. EXPERIMENTAL

4.1. Síntesis

La síntesis del complejo *fac*-[(Hemi-N)Re^I(CO)₃Br] fue llevada a cabo a partir del reactivo [ReBr(CO)₃(C₄H₈O)]₂ (Sigma-Aldrich), y del compuesto ligando Hemi-N (ambos disueltos en cloroformo) en relación 1 : 2, ligando previamente preparado en el laboratorio a partir de dicloropiridazina con pirazolato de litio en una relación 1 : 1.

Figura 2.a, Síntesis del ligando Hemi-N.

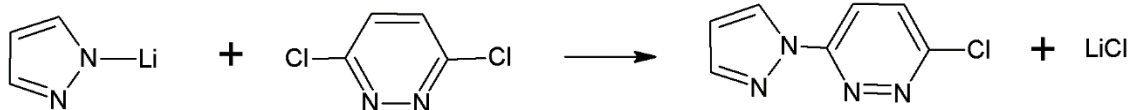
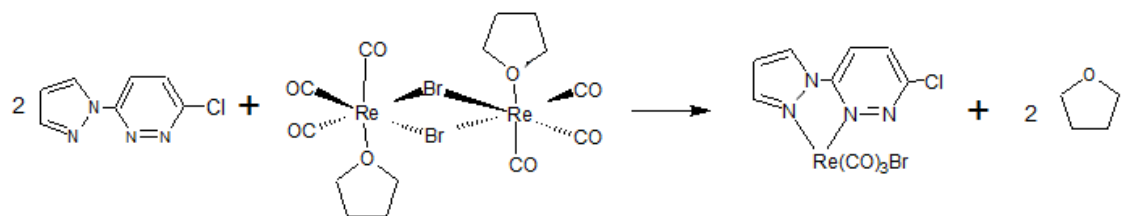


Figura 2.b, Síntesis del complejo *fac*-[(Hemi-N)Re^I(CO)₃Br].



4.1.1. Recristalización

La obtención de cristales fue realizada mediante técnicas de recristalización por difusión de solventes en conjunto con el cambio gradual de la polaridad, dicha recristalización se logró solubilizando una pequeña cantidad del complejo $\text{fac-}[(\text{HemiN})\text{Re}^{\text{I}}(\text{CO})_3\text{Br}]$ en una porción de diclorometano, donde a dicha solución se le agregó gota a gota una porción de hexano, teniendo cuidado de no mezclar la solución anterior con el nuevo solvente, luego la solución fue dejada en frío durante tres meses, hasta la formación de cristales de color amarillo.

4.2. Caracterización estructural

La caracterización estructural del complejo $\text{fac-}[(\text{HemiN})\text{Re}^{\text{I}}(\text{CO})_3\text{Br}]$ fue realizada con métodos de RMN-1H, RMN-13C y difracción de rayos-X.

4.2.1. Resonancia magnética nuclear de protones y carbono

Los análisis fueron realizados tanto para el ligando Hemi-N como para el complejo $\text{fac-}[(\text{HemiN})\text{Re}^{\text{I}}(\text{CO})_3\text{Br}]$ en dimetilsulfóxido.

4.2.2. Difracción de Rayos-X

La colección de datos fue realizada en un sistema de difracción SMART-APEX II CCD. Los datos fueron reducidos usando SAINT⁵, las estructuras obtenidas fueron parcialmente resueltas por métodos directos y luego completadas mediante Síntesis de Fourier de Diferencia y refinada por mínimos cuadrados usando SHELXL⁶.

4.3. Caracterización fotofísica

La caracterización fotofísica del complejo *fac*-[(HemiN)Re^I(CO)₃Br] fue realizada a partir de los espectros de absorción y de emisión utilizando diversos solventes donde cambia la polaridad de este. Los solventes utilizados ordenados de menor a mayor polaridad son los siguientes: Benceno, Diclorometano, Tetrahidrofurano, Etanol, Acetonitrilo y Dimetilformamida

4.3.1. Espectroscopía de absorción UV-Vis

Fue realizada en un rango de 250 – 700 nm en un espectrofotómetro Agilent 8453 con arreglo de diodos.

4.3.2. Espectroscopía de emisión

Fue realizada en un espectrofluorímetro Horiba Jobin-Yvon FluoroMax-4.

4.4. Voltametría cíclica

La voltametría cíclica tanto para el complejo *fac*-[(HemiN)Re(CO)₃Br] como para el ligando HemiN fue realizada en una solución de dimetilformamida a 100, 200, 300, 400 y 500 mV s⁻¹, purgados en primera instancia con argón y luego con dióxido de carbono, utilizando ferroceno como estándar interno.

4.5. Cálculos computacionales

Todas las optimizaciones geométricas se realizaron a partir de la geometría determinada a partir de la difracción de rayos-X, dichas optimizaciones geométricas fueron generadas por medio de la funcional B3LYP y el conjunto de base 6-31+G(d,p) con el paquete Gaussian09 (G09)⁷.

5. RESULTADOS

5.1. Síntesis

Se obtuvieron 426,5 mg de 800,4 mg esperados teóricamente, obteniendo un 53,29% de rendimiento.

5.2. Caracterización estructural

5.2.2. Resonancia magnética Nuclear

Figura 3.a, Protones y carbonos presentes en el ligando HemiN

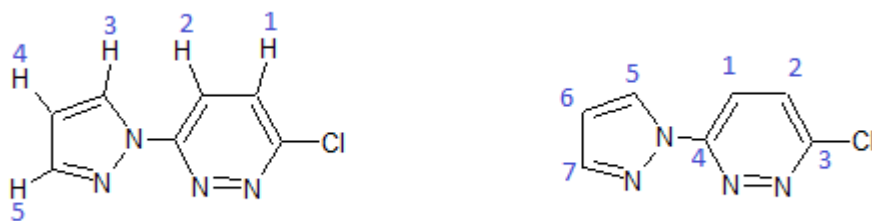


Figura 3.b, Protones y carbonos presentes en el complejo *fac*-[(HemiN)Re^I(CO)₃Br].

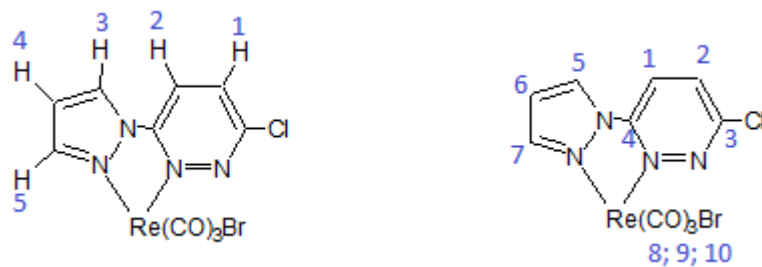
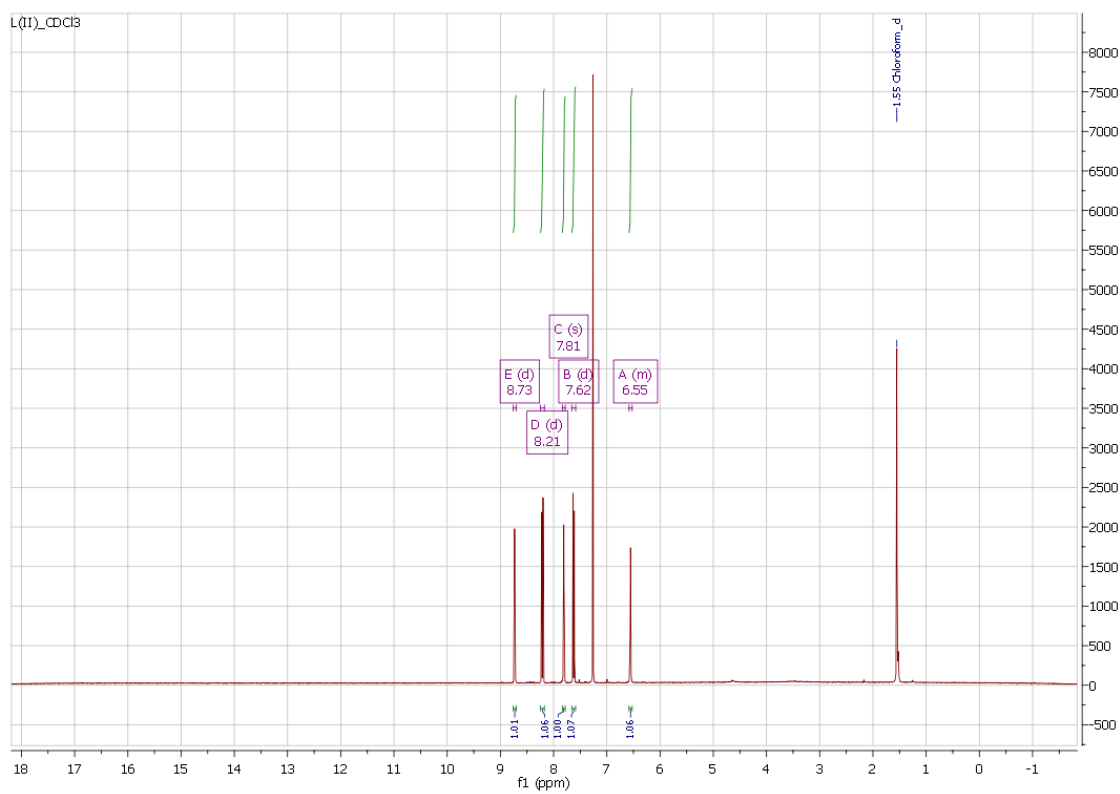
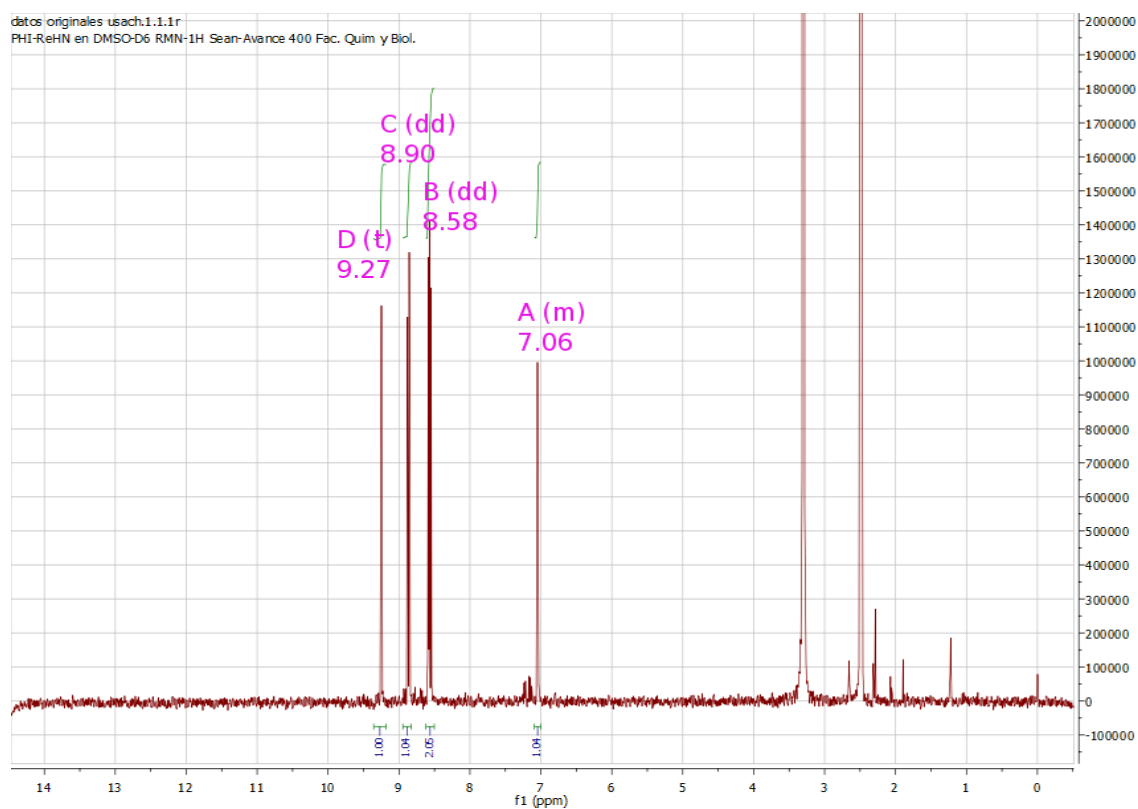


Figura 3.c, RMN-1H para el ligando HemiN.



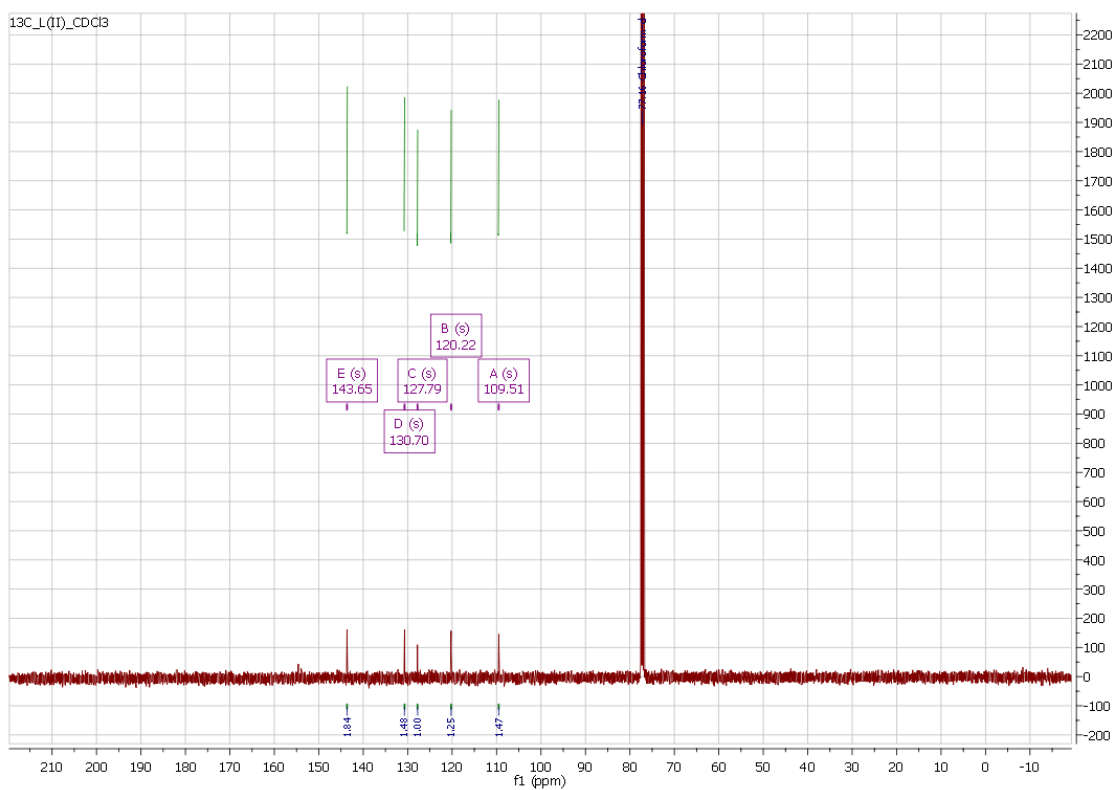
En la figura anterior se aprecia que las señales integran para cinco protones lo cual es coincidente con lo apreciado en la figura 3.a, de la página diez.

Figura 3.d, RMN-1H para el complejo $\text{fac-}[(\text{HemiN})\text{Re}^{\text{I}}(\text{CO})_3\text{Br}]$.



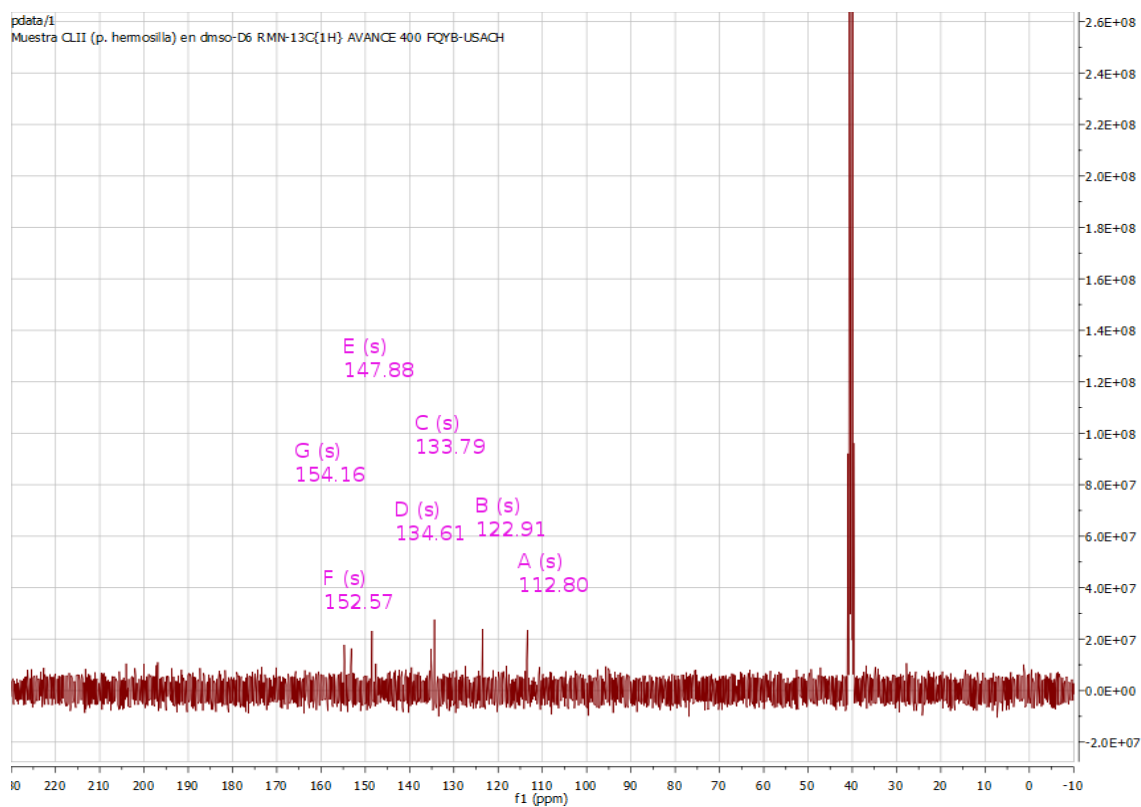
El espectro anterior muestra que las señales integran para cinco protones, resultado esperable ya que en la figura 3.b, de la página diez, se observa que el complejo $\text{fac-}[(\text{HemiN})\text{Re}^{\text{I}}(\text{CO})_3\text{Br}]$ posee cinco protones.

Figura 3.e, RMN-13C para el ligando HemiN.



Se observan cinco señales de carbono en lugar de siete señales que corresponde a los carbonos observados en la figura 3.a, por lo que se presume que algunas señales se solapan entre sí.

Figura 3.f, RMN-13C para el complejo *fac*-[(HemiN)Re^I(CO)₃Br].



Se distinguen siete señales en lugar de las diez señales esperadas, dado que según la figura 3.b el complejo *fac*-[(HemiN)Re^I(CO)₃Br] posee diez carbonos, por lo que se presume que algunas señales se solapan entre sí, especialmente las relacionadas a los carbonos pertenecientes a los grupos carbonilos.

5.2.3. Difracción de Rayos-X

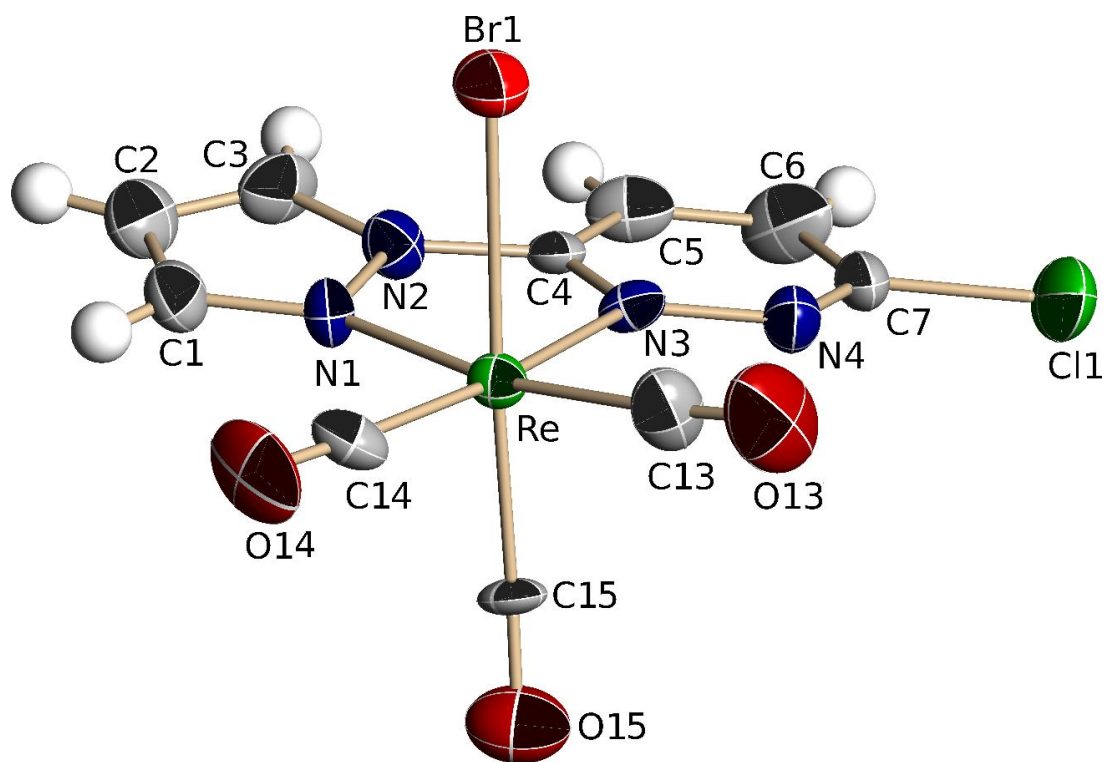
Tabla 1.a, Datos cristalográficos del complejo *fac*-[(HemiN)Re'(CO)₃Br].

C ₁₁ H ₆ BrClN ₃ O ₃ Re	F(000) = 976
$M_r = 529,75$	$D_x = 2,521 \text{ Mg m}^{-3}$
Monoclinico, P2 ₁ /c	Mo K α radiation, $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$
$a = 7,0517 (5) \text{ \AA}$	Parámetros de celda desde 4247 reflex.
$b = 16,2539 (12) \text{ \AA}$	$\theta = 3,0\text{--}28,9^\circ$
$c = 12,4767 (9) \text{ \AA}$	$\mu = 11,77 \text{ mm}^{-1}$
$\beta = 102,528 (4)^\circ$	T = 293 K
$V = 1396,00 (18) \text{ \AA}^3$	Plate, yellow
Z = 4	0,10 × 0,05 × 0,05 mm

Tabla 1.b, Parámetros geométricos para átomos seleccionados en el complejo *fac*-[(Hemi-N)Re'(CO)₃Br].

Átomos	Distancia en \AA
Re1-C14	1,894(10)
Re1-C15	1,912(9)
Re1-C13	1,923(10)
Re1-N1	2,160(7)
Re1-N3	2,166(7)
Re1-Br1	2,6291(12)

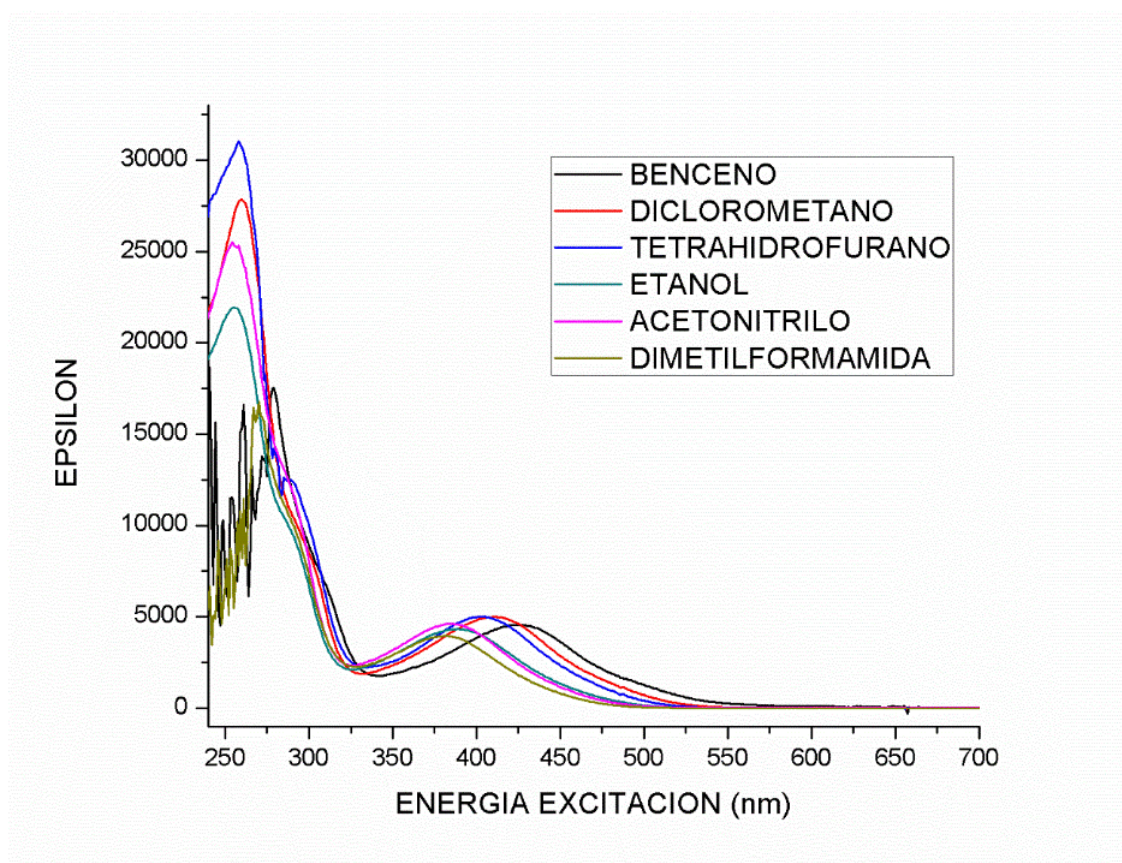
Figura 4, Optimización geométrica del complejo *fac*-[(HemiN)Re'(CO)₃Br] a partir de la difracción de rayos-X.



5.3. Caracterización fotofísica

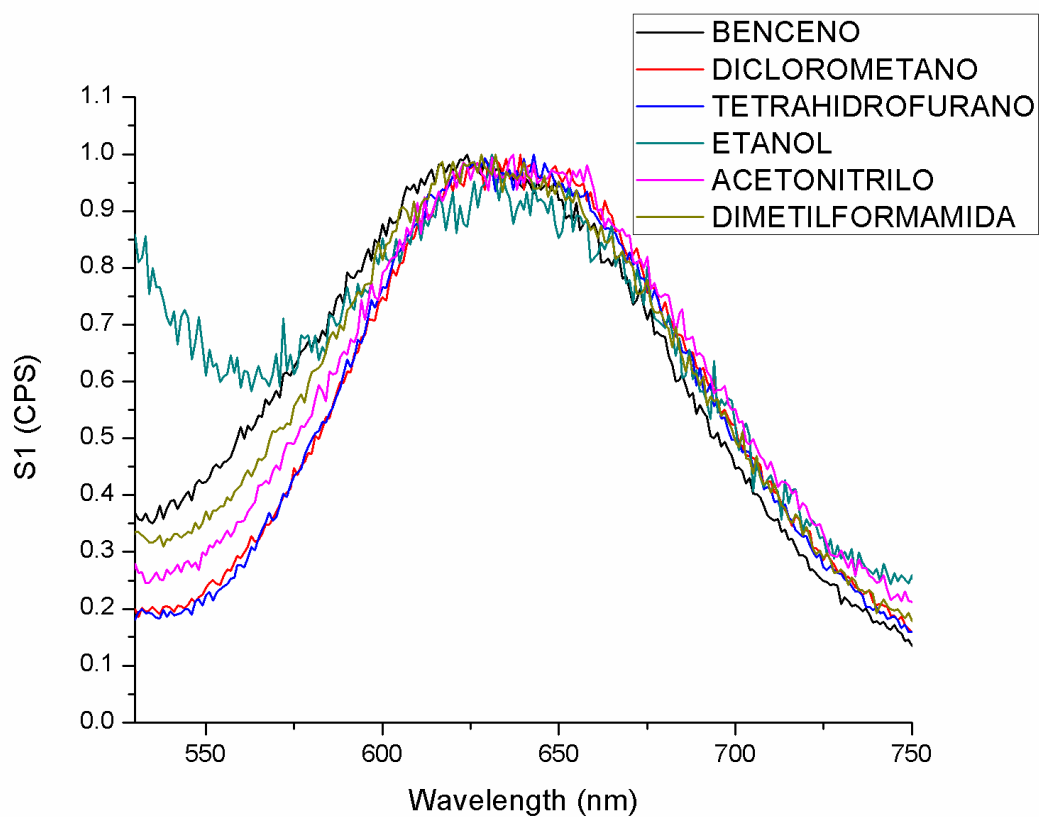
5.3.1. Espectroscopía de absorción UV-Vis

Figura 5, Espectroscopía de absorción experimental en función de la absortividad molar (ϵ) del complejo $\text{fac-}[(\text{Hemi-N})\text{Re}^I(\text{CO})_3\text{Br}]$ en cada solvente versus la longitud de onda en nm. Se aprecia un corrimiento hacia el azul a medida que la polaridad del solvente utilizado aumenta.



5.3.2. Espectroscopia de emisión

Figura 6, Espectroscopia de emisión experimental del complejo $[(\text{Hem}^{\text{I}}\text{N})\text{Re}^{\text{I}}(\text{CO})_3\text{Br}]$ normalizando cada emisión al valor de la unidad matemática.



5.4. Voltametría cíclica

Figura 7.a, Voltametría cíclica del ferroceno utilizado como patrón estándar en la reversibilidad del proceso en argón y dióxido de carbono.

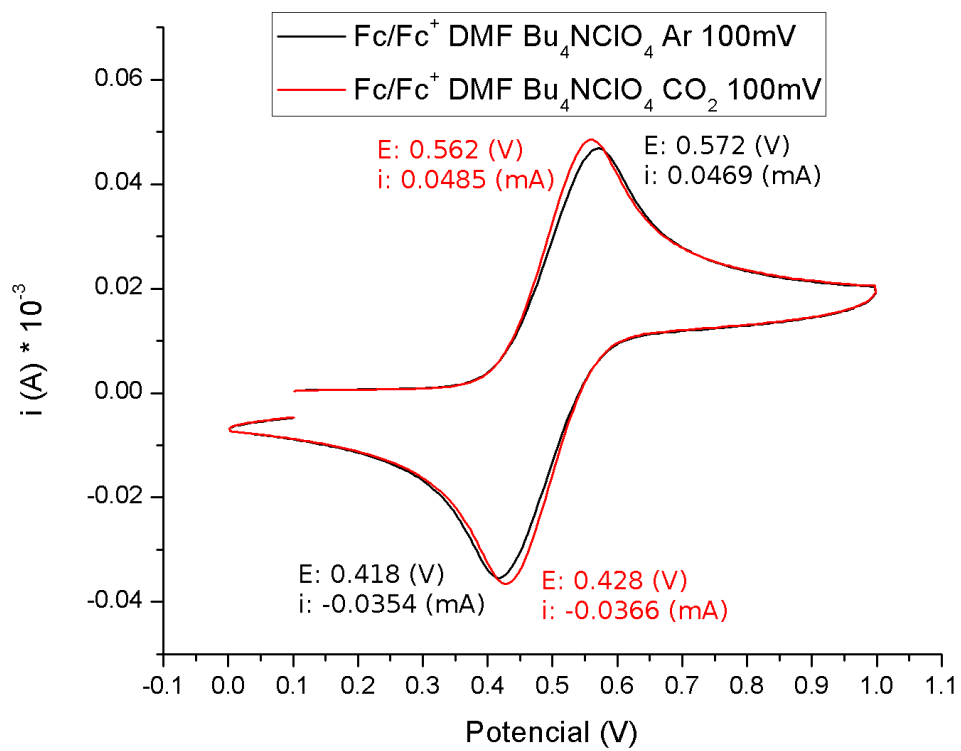


Figura 7.b, Voltametría cíclica ligando HemiN y complejo $\text{fac-}[(\text{HemiN})\text{Re}^I(\text{CO})_3\text{Br}]$ normalizada en argón y dióxido de carbono.

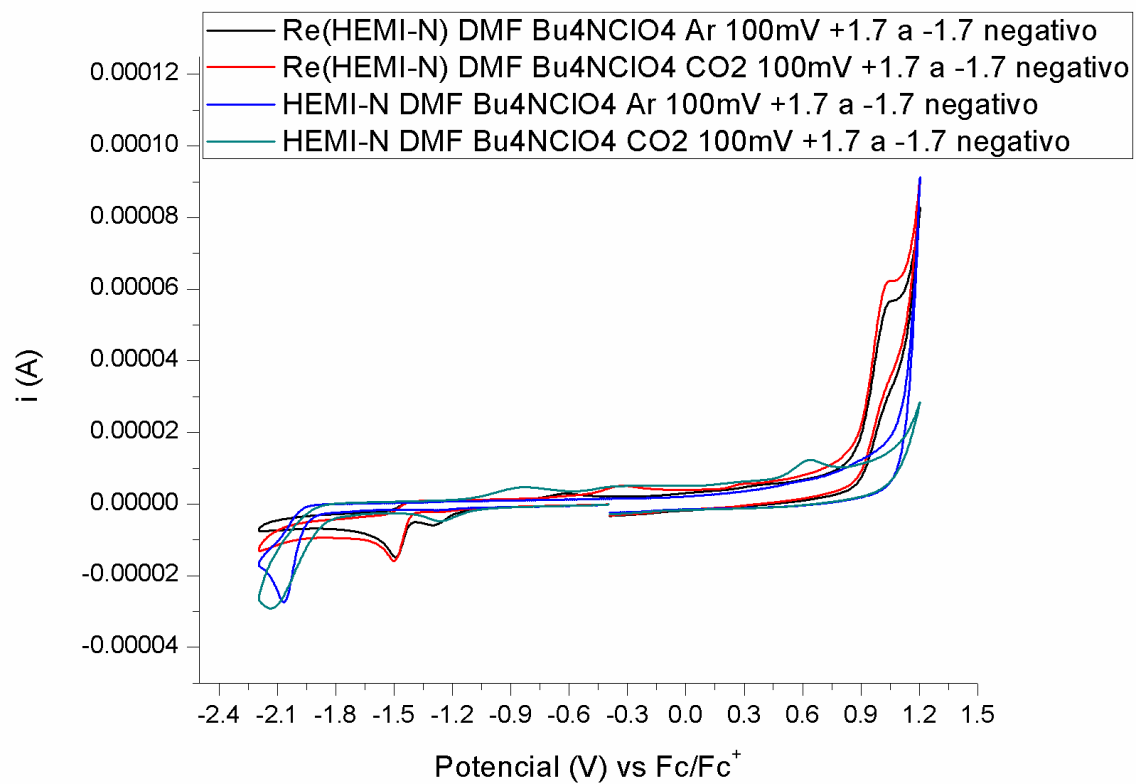


Figura 7.c, Oxidación del complejo $\text{fac-}[(\text{HemiN})\text{Re}^I(\text{CO})_3\text{Br}]$ en argón y dióxido de carbono.

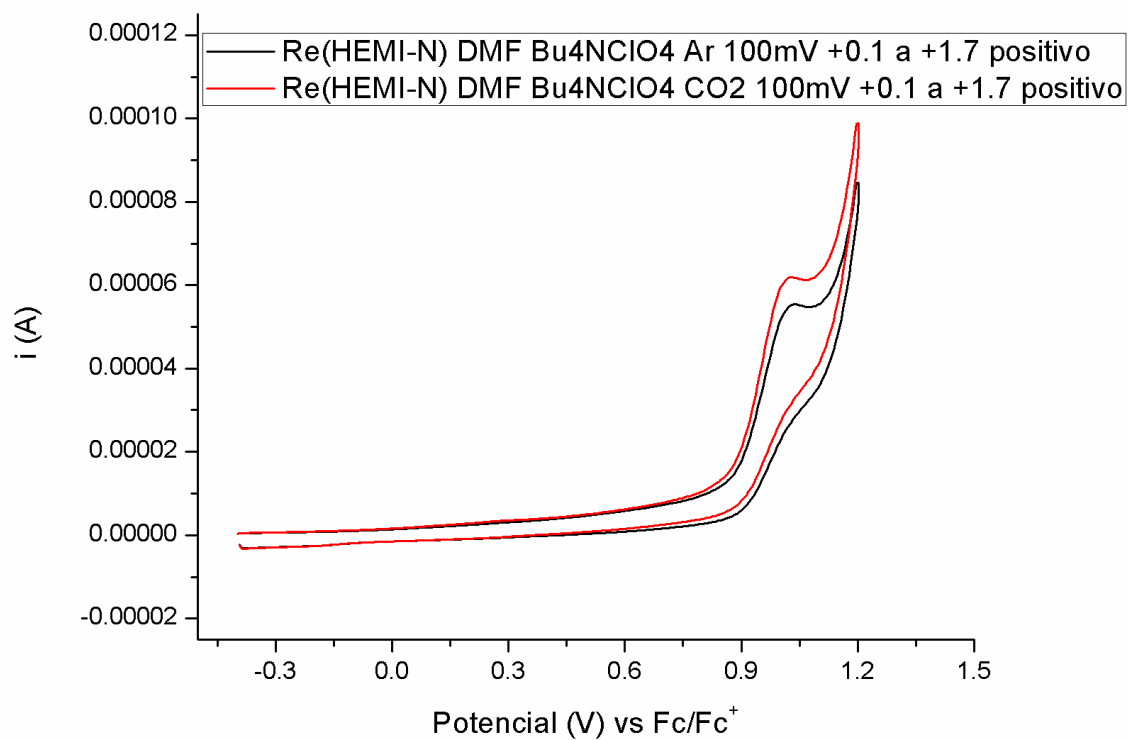
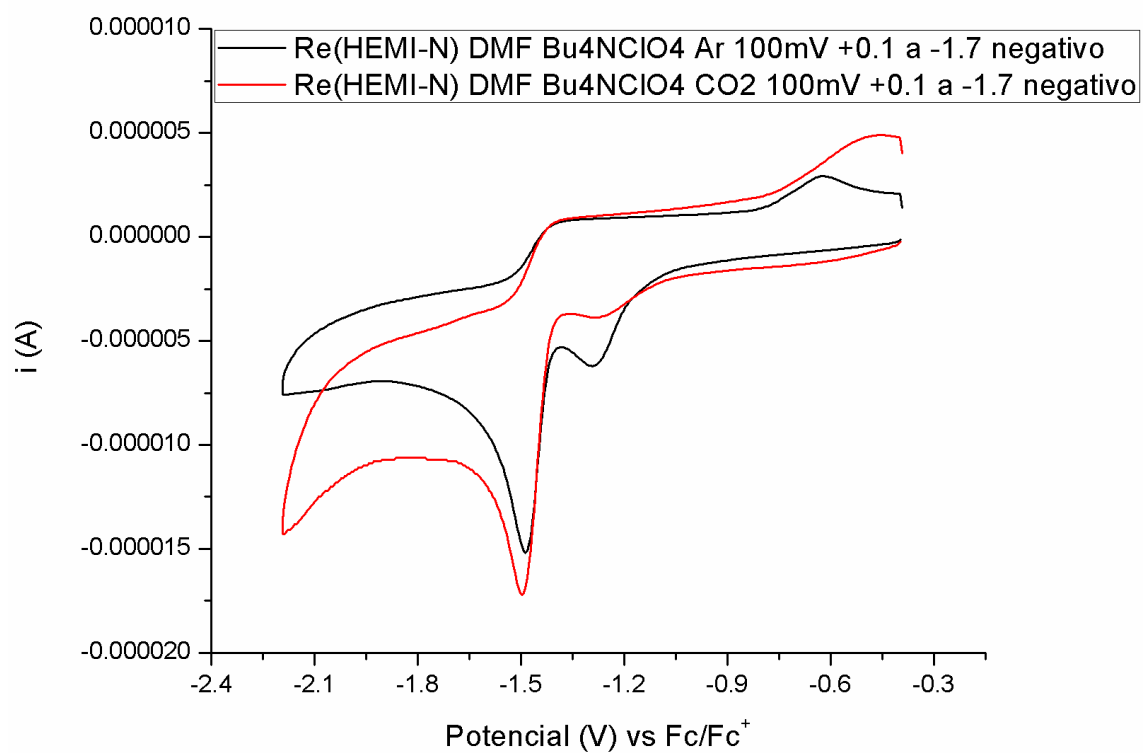
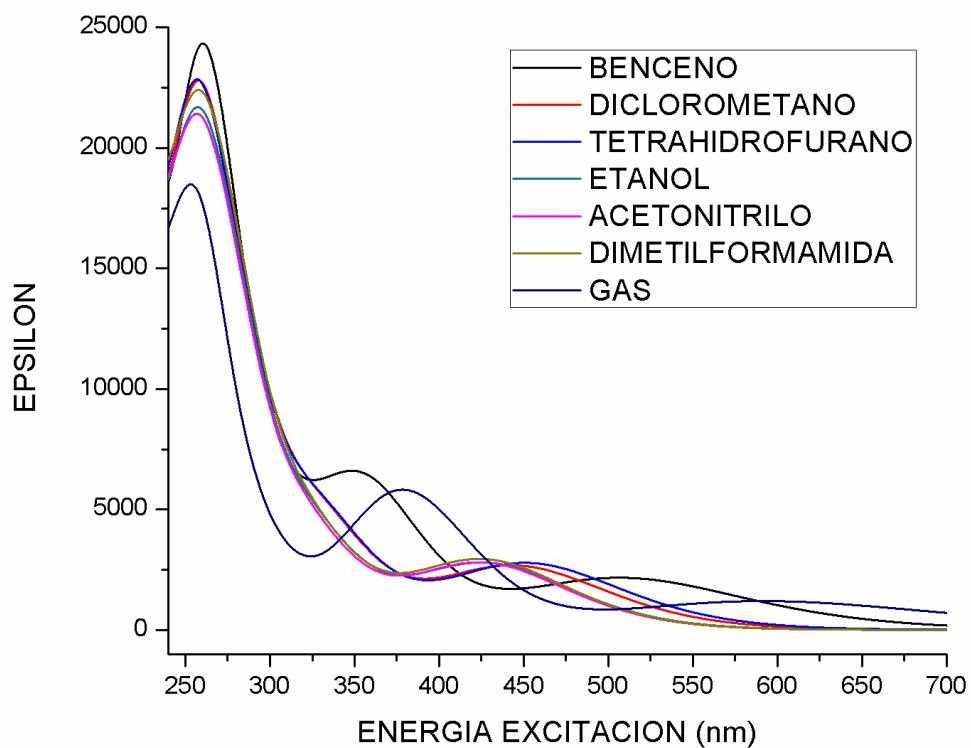


Figura 7.d, Reducción del complejo $\text{fac-}[(\text{HemiN})\text{Re}^{\text{I}}(\text{CO})_3\text{Br}]$ en argón y dióxido de carbono.



5.5. Cálculos computacionales

Figura 8.a, Simulación computacional espectro de absorción para el complejo fac-
[(HemIN)Re^I(CO)₃Br], en función de ϵ versus la longitud de onda en nm.



*Figura 8.b, Densidad de spin para la oxidación del complejo fac-
[(HemIn)Re'(CO)₃Br], en la que se aprecia que dicha oxidación ocurre alrededor del centro
metalico.*

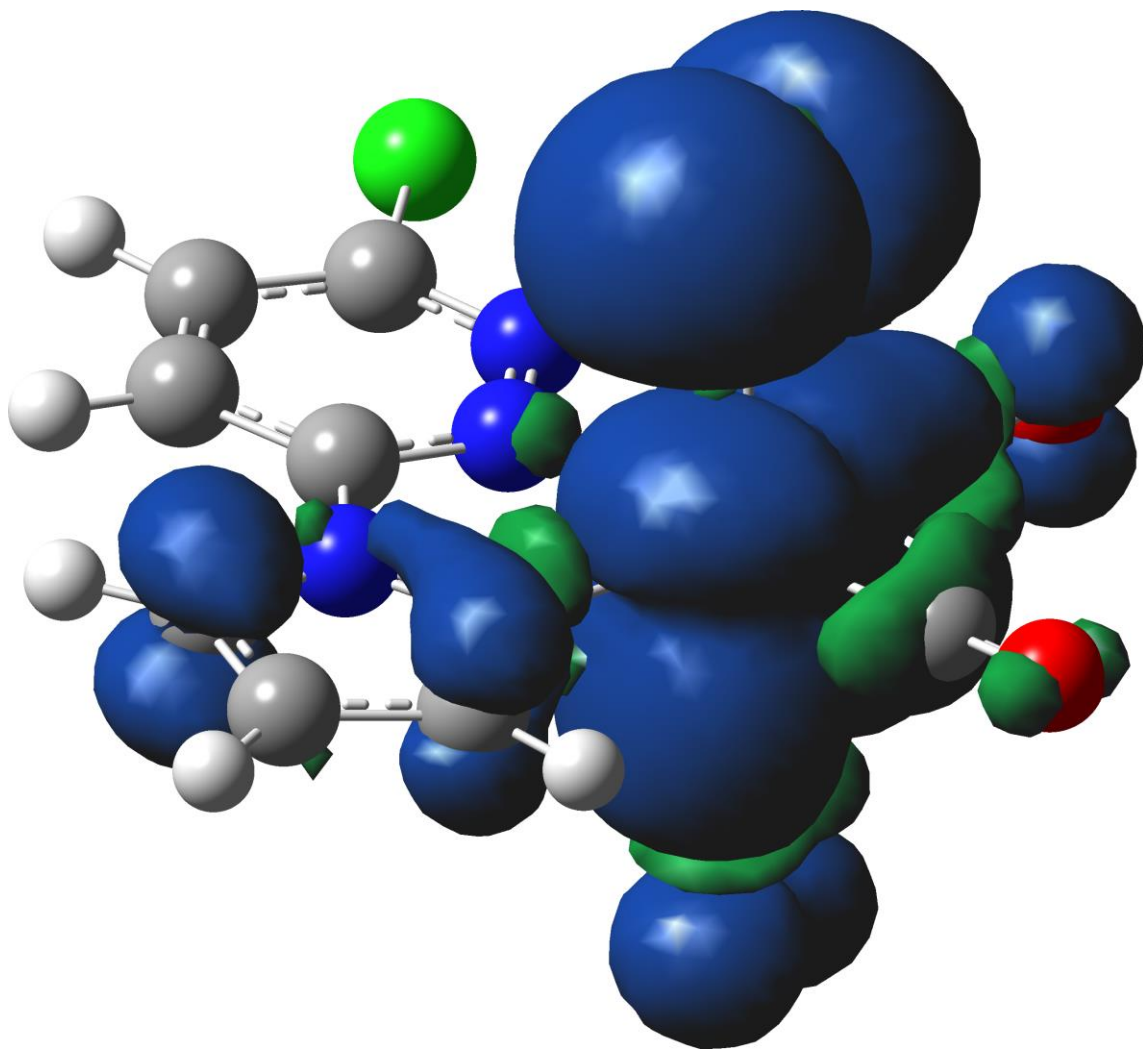


Figura 8.c, Densidad de spin para la reducción del complejo fac-
[(HemiN)Re'(CO)₃Br], en la cual se aprecia que la reducción ocurre en el ligando HemiN.

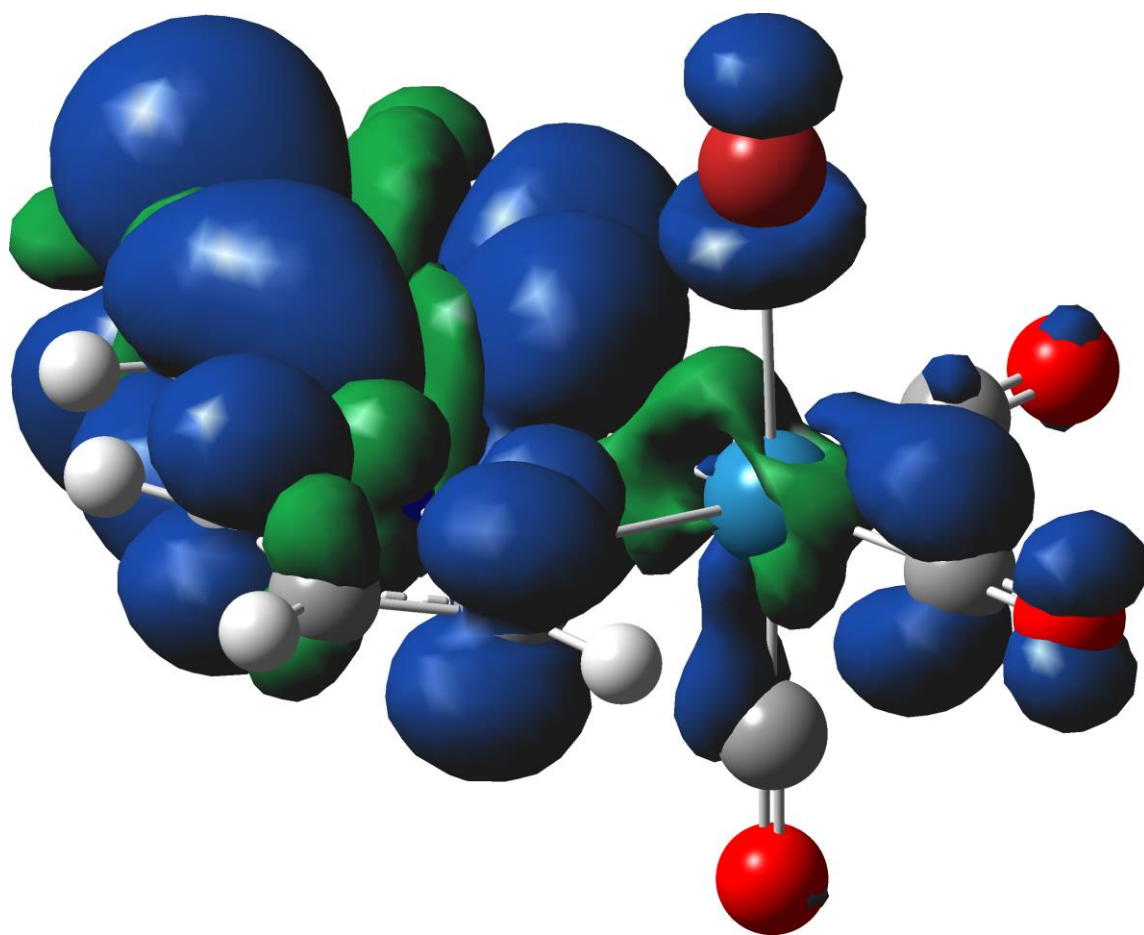


Tabla 2.a, Parámetros geométricos para átomos seleccionados, para el complejo fac-[(HemiN)Re'(CO)₃Br] optimizado.

Átomos	Distancia en Å
Re1-C14	1,9203
Re1-C15	1,9336
Re1-C13	1,9363
Re1-N1	2,1874
Re1-N3	2,1891
Re1-Br1	2,6662

Tabla 2.b, Parámetros geométricos para átomos seleccionados en la oxidación del complejo fac-[(HemiN)Re'(CO)₃Br].

Átomos	Distancia en Å
Re1-C14	1,9203
Re1-C15	1,9336
Re1-C13	1,9363
Re1-N1	2,1874
Re1-N3	2,1891
Re1-Br1	2,6662

Tabla 2.c, Parámetros seleccionados para átomos seleccionados en la reducción del complejo fac-[(HemiN)Re^I(CO)₃Br].

Átomos	Distancia en Å
Re1-C14	1,9044
Re1-C15	1,9246
Re1-C13	1,9284
Re1-N1	2,1814
Re1-N3	2,1927
Re1-Br1	2,7131

6. DISCUSIÓN

Dados los resultados previamente obtenidos, según lo apreciado en la *figura 3.c* y en la *figura 3.d*, tanto el ligando Hemi-N, como el complejo *fac*-[(Hemi-N)Re^I(CO)₃Br], integran para cinco protones, lo cual es el resultado esperado según lo reflejan la *figura 3.a* y la *figura 3.b*, ya que ambos compuestos poseen dicha cantidad de protones, sin embargo al observar la *figura 3.e*, la cual corresponde a el RMN-13C para el ligando HemiN observamos solo cinco señales en lugar de las señales para todos los carbonos que este contiene, esta situación puede ocurrir dado que por la simetría de los anillos algunos carbonos pueden tener señales similares con otros y por este motivo no ser capaces de observarlas, de la misma forma, al observar la *figura 3.f*, correspondiente RMN-13C del complejo *fac*-[(Hemi-N)Re^I(CO)₃Br], observamos en esta solo siete señales a pesar de que el compuesto posee diez carbonos en su estructura, pero dado que tres de dichos carbonos se encuentran unidos al átomo de renio además de estar unidos a un oxígeno, es muy probable que estos tres carbonos generen solo una señal observable, por último es importante mencionar que al comparar los espectros del ligando HemiN con los espectros del complejo *fac*-[(Hemi-N)Re^I(CO)₃Br], el segundo de estos presenta un desapantallamiento gracias a que el centro metálico le quita densidad electrónica al ligando Hemi-N. Con estos resultados no es posible determinar la estructura del complejo *fac*-[(Hemi-N)Re^I(CO)₃Br] de forma precisa, cabe destacar de todas formas que el resultado obtenido gracias a esta técnica nos permite tener una aproximación positiva sobre el resultado obtenido en comparación al complejo esperado.

Luego de realizada la difracción de rayos-X y posterior refinamiento de los datos obtenidos, se concluye que efectivamente se ha sintetizado el complejo *fac*-[(HemiN)Re^I(CO)₃Br] deseado, el cual podemos apreciar en la *figura 4*, así como también sus características y algunas distancias para algunos átomos seleccionados en las *tablas 1.a* y *1.b*.

Posteriormente al realizar la absorción UV-Vis, cuando observamos la *figura 5*, notamos que nuestro complejo *fac*-[(HemiN)Re^I(CO)₃Br] presenta 3 bandas de absorción, la primera de esta se encuentra a los 265 nm aproximadamente, por lo que se entiende que corresponde a una transición $\pi \rightarrow \pi^*$, de la misma manera observamos una banda de absorción que se presenta como un “hombro” en dicha figura, a aproximadamente los 300 nm, la cual también corresponde a una transición del tipo $\pi \rightarrow \pi^*$, en última instancia, se observa una banda de absorción a una longitud de onda cercana a los 400 nm, la cual es característica de las transiciones del tipo metal ligando (MLCT), esta transición posee una absortividad molar $\epsilon = 5 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, además, cabe destacar que dicha banda presenta un corrimiento hacia el azul a medida que la polaridad del solvente utilizado aumenta.

Por otra parte, al realizar la espectroscopía de emisión para el complejo *fac*-[(Hemi-N)Re^I(CO)₃Br], según lo observado en la *figura 6*, notamos que este emite a aproximadamente una longitud de onda de 640 nm sin importar el solvente que se utilice, esta característica es nos indica que nuestro complejo *fac*-[(Hemi-N)Re^I(CO)₃Br] presenta características de luminiscencia.

Las medidas voltamétricas permiten un método cómodo y muy utilizado para determinar el oxígeno disuelto en disoluciones. Sin embargo, la presencia de oxígeno a menudo interfiere en la determinación exacta de otras especies. Así pues, la eliminación de oxígeno es de ordinario el primer paso obligado en procedimientos amperométricos. Con este objeto se desairea previamente la disolución durante varios minutos con un gas inerte (purgador)⁸ (Argón y dióxido de carbono). Al observar la *figura 7.a*, correspondiente a la voltametría cíclica para el ferroceno, notamos que este al ser purgado con argón, presenta una diferencia de potencial (ΔV) entre la oxidación y la reducción de 0,156 V, por otra parte, en la voltametría cíclica con purga de dióxido de carbono, dicha ΔV tiene un valor de 0,136 V, dichos valores entregan la diferencia de

potencial entre oxidación y reducción de un proceso para que este sea considerado reversible, además, notamos que en el caso de la purga realizada con ambos gases nos da un potencial promedio de 0,495 V, valor el cual es el utilizado como patrón interno en la voltametría cíclica realizada tanto para el ligando Hemi-N como para el complejo *fac*-[(Hemi-N)Re^I(CO)₃Br], realizado lo anterior, al analizar la *figura 7.b*, notamos que todos los procesos que pueden ser apreciados son irreversibles, dado que para una reacción de electrodo reversible a 25 °C, se espera que la diferencia de potenciales pico, sea aproximadamente 0,060 V,⁹ y la diferencia de potencial observada entre la oxidación y la reducción en cada uno de estos procesos es mayor al valor antes mencionado. Por otra parte, al comparar las voltametrías tanto para el ligando Hemi-N como para el complejo *fac*-[(Hemi-N)Re^I(CO)₃Br], se aprecia que para este último se produce una oxidación, y para ambos compuestos se aprecia una reducción, de esto se puede concluir que la oxidación ocurre en el renio, y la reducción ocurre en la zona de la pirazolpiridazina. Posteriormente, se realizó la oxidación para el complejo *fac*-[(Hemi-N)Re^I(CO)₃Br], *figura 7.c*, para determinar donde ocurre esta, determinándose así, que en argón esta ocurre a los 1,042 V y en dióxido de carbono ocurre a los 1,037 V, por lo que se puede considerar que ocurre a el mismo potencial. De la misma forma se realizó la reducción para el complejo *fac*-[(HemiN)Re^I(CO)₃Br], obteniéndose que en argón esta ocurre a los -1,487 V, y en dióxido de carbono a los -1,497 V, por lo que nuevamente se dice que la reducción ocurre en el mismo lugar tanto en argón como en dióxido de carbono. Dichos resultados indican que el complejo *fac*-[(Hemi-N)Re^I(CO)₃Br] se oxida y se reduce a los mismos potenciales sin importar en que medio gaseoso se encuentra purgado.

Por último, los cálculos computacionales fueron utilizados para realizar una simulación del espectro de absorción y se obtuvo un resultado muy similar al obtenido de forma experimental, lo que se observa en la *figura 8.a*, en el cual también se aprecian tres bandas de absorción en donde la banda que posee una MLCT tiene un corrimiento de está acercándose al azul a medida que aumenta la polaridad del solvente. Por otra

parte, también se simuló la distribución de densidad de espín para la oxidación y la reducción, *figura 8.b y 8.c*, las cuales nos permiten confirmar el resultado obtenido en la voltametría cíclica, la cual nos indica que la oxidación ocurre alrededor del renio, mientras que la reducción ocurre a través del ligando orgánico Hemi-N. Para terminar se observaron las distancias de los átomos con respecto al renio al momento de ocurrir la oxidación y la reducción (*tablas 2.b y 2.c*) con la optimización geométrica del cristal (*tabla 2.a*), como resultado se obtuvo que estas distancias no cambian significativamente, con excepción del bromuro en la reducción del complejo *fac*-[(Hemi-N)Re^I(CO)₃Br] el cual experimenta una expansión que hace sospechar de un rompimiento en su enlace, de todas formas esto no nos permite explicar porque tanto la oxidación como la reducción son irreversibles.

7. CONCLUSIÓN

Se ha sintetizado con éxito un nuevo complejo de Re^{I} , el cual se ha logrado recrystalizar de forma exitosa.

De la RMN se aprecian espectros acordes a lo esperado, dado que se observan las señales equivalentes a los protones tanto del ligando Hemi-N como del complejo fac- $[(\text{HemiN})\text{Re}^{\text{I}}(\text{CO})_3\text{Br}]$, dando un indicio de que reaccionaron ambos reactivos.

Gracias a los resultados de la difracción de rayos-X, se obtuvo la estructura del complejo fac- $[(\text{HemiN})\text{Re}^{\text{I}}(\text{CO})_3\text{Br}]$, la cual resultó ser un centro metálico con un entorno octaédrico con tres grupos carbonilos en configuración facial, con un ligando bidentado (N,N) y un bromuro, además presenta un sistema cristalino monoclinico simple con grupo espacial $\text{P2}_1/\text{c}$.¹⁰

De la espectroscopía de absorción y de emisión se concluye que el complejo fac- $[(\text{HemiN})\text{Re}^{\text{I}}(\text{CO})_3\text{Br}]$ presenta tres bandas de absorción, donde una de estas corresponde a una MLCT, además al excitarlo en dicha banda de absorción, este presenta una emisión de aproximadamente 640 nm, la cual no se ve afectada por la polaridad del solvente utilizado.

De la voltametría se aprecia que el complejo fac- $[(\text{HemiN})\text{Re}^{\text{I}}(\text{CO})_3\text{Br}]$ experimenta una oxidación en el centro metálico y una reducción en la zona del ligando.

8. BIBLIOGRAFÍA

- 1.- Panigati M, Mauro M, Donghi D, Mercandelli P, Mussini P, De Cola L, D'Alfonso G. *Coordination Chemistry Reviews*, 2012, 256, 1621.
- 2.- Holder E, Langeveld B. M. W, Shubert U. S. *Advanced Material*, 2005, 17, 1109.
- 3.- Das S, Wan Daud W. M. A. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 39 (2014) 765-805.
- 4.- Romão C.C, Royo B. *Comprehensive Organometallic Chemistry III, Volume 5: Compounds of Groups 5 to 7*. Elseiver. 2006: 856-860
- 5.- M. SAINTPLUS V6.22 Bruker AXS Inc., Wi, USA.
- 6.- G. M. S. N. V. Sheldrick, Bruker AXS Inc., Madison, Wi, USA, 2000
- 7.- Frisch G. W, Schlegel H. B, Scuseria G. E, Robb M. A, Cheeseman J. R, Scalmani G, Barone V, Menucci B, Petersson G. A, Nakatsuji H, Caricato M, Li X, Hratchian H. P, Izmaylov A. F, Bloino J, Zheng G, Sonnenberg J. L, Hada M, Ehara M, Toyota K, Fukuda R, Hasegawa J, Ishida M, Nakajima T, Honda Y, Kitao O, Nakai H, Vreven T, Montgomery J. A, Peralta J. E, Ogliaro F, Bearpark M, Heyd J. J, Brothers E, Kudin K. N, Staroverov V. N, Kobayashi R, Normand J, Raghavachari K, Rendell A, Burant J. C, Iyengar S. S, Tomasi, Cossi M, Rega N, Millam N. J, Klene M, Knox J. E, Cross J. B, Bakken V, Adamo C, Jaramillo J, Gomperts R, Stratmann R. E, Yazyev O, Austin A. J, Cammi R, Pomelli C, Ochterski J. W, Martin R. L, Morokuma K, Zakrewski V. G, Voth G. A, Salvador P, Dannenberg J. J, Dapprich S, Daniels A. D, Farkas Ö, Foresman J. B, Ortiz J. V, Cioslowski J, Fox D. J. Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009, vol. Revision D.01.
- 8.- Douglas A. Skoog, Donald M. West, F. James Holler. *Fundamentos de química analítica, volumen 2*, 486.
- 9.- Douglas A., Skoog, Donald M. West, F. James Holler, Stanley R. Crouch. *Fundamentos de química analítica, Novena Edición*, 638.

10.- Giacobazzo C, Monaco H. L, Artioli G, Viterbo D, Milanesio M, Ferraris G, Gilli G, Gilli P, Zanotti G, Catti M. *Fundamentals of Crystallography, Third Edition*, 27.